

05

## **Влияние синтеза интерметаллических соединений на процессы роста и консолидации нанокристаллов детонационного алмаза**

© В.А. Плотников, Б.Ф. Демьянов, С.В. Макаров

Алтайский государственный университет, Барнаул  
E-mail: plotnikov@phys.asu.ru

Поступило в Редакцию 24 апреля 2009 г.

Синтез интерметаллических соединений системы никель–алюминий в присутствии нанокристаллов детонационного алмаза приводит к существенному изменению структурного состояния нанокристаллов. Уширение рентгеновских рефлексов (111), (220), (311) алмазной фазы, как правило, снижается на порядок, свидетельствуя тем самым об увеличении размеров нанокристаллов также примерно на порядок. Эффект роста существенным образом зависит от состояния поверхности частиц. Рентгеновские данные позволяют считать, что алюминий исходной металлоалмазной смеси активно взаимодействует с кислородом, адсорбированным на поверхности частиц, с образованием оксида  $Al_2O_3$ . Взаимодействие наночастиц по очищенным границам при высокой температуре активизирует рекристаллизационные процессы.

PACS: 62.23.Pq

Проблема использования синтезированных детонационным методом наноалмазов для формирования структуры алмазных поликристаллов и композитов обусловлена их размерами. Казалось бы, детонационные наноалмазы, имеющие размеры 2–20 nm и максимум распределения около 4 nm [1], имеют избыточную поверхностную энергию и обладают повышенной реакционной способностью. В этой связи можно было бы ожидать при термическом воздействии процесс перекристаллизации на границах соприкосновения частиц и образование более крупных алмазных зерен, чем исходные. Очевидно, данный процесс, прежде всего, может быть реализован при условии высокой чистоты поверхности исходного порошка. Однако развитая удельная поверхность наночастиц (более  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) обуславливает высокие адсорбционные свойства, что

приводит к высокой концентрации примесных атомов на поверхности [2] и не позволяет осуществить перечисленные выше процессы.

Попытки спекания наночастиц алмаза в ходе действия высоких термобарических параметров (давление около 7 ГПа и температура около 2000°С) показали, что в этих условиях могут образовываться наноалмазные поликристаллы низкого качества [3,4]. Лишь по границам раздела наблюдали появление крупных (микронного размера) алмазных кристаллов. Кроме того, в этих же работах отмечается повышение реакционной способности на границах нанокристаллов алмаза при модификации исходного порошка наноалмаза элементами Co, Ti, B, Si. Это свидетельствует о возможности целенаправленного изменения химического и фазового состава поверхности наночастиц.

Известны каталитические свойства интерметаллических соединений, содержащих лантаноиды La, Gd, Pr, Er и переходные металлы Fe, Co, Ni, применяемых для синтеза алмазов [5]. Синтез проводили из смеси порошкового графита и порошкового катализатора по традиционной схеме, т.е. в области термодинамической стабильности решетки алмаза в тороидальной камере высокого давления. Влияние катализатора сказывалось на увеличении выхода конечного продукта.

Можно ожидать, что такими же каталитическими свойствами обладают и другие интерметаллические соединения, в которых присутствует никель, например, интерметаллические соединения системы никель–алюминий.

В системе никель–алюминий возможно протекание реакций между компонентами с образованием интерметаллических соединений NiAl и Ni<sub>3</sub>Al. Синтез соединений сопровождается большим тепловым эффектом, что позволяет реализовать самоподдерживающийся характер реакции, т.е. реализовать самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Волна синтеза характеризуется высокой (выше 2000°С) адиабатической температурой в зоне реакции, повышенной активностью реагентов, находящихся в ионизированном, возбужденном состоянии, наличием температурных, химических и физических градиентов во фронте СВС. Структурирование кристаллической среды синтезируемых соединений сопровождается специфическим сверхструктурным давлением в результате образования сверхструктур типа B2 и L1<sub>2</sub> [6].

Таким образом, систему никель–алюминий в ходе СВС интерметаллических соединений можно рассматривать как специфическую (динамическую) технологическую среду, которая оказывает комплексное

воздействие на любое вещество, добавленное в стехиометрическую смесь. Например, перечисленный комплекс факторов может стимулировать рост наночастиц детонационного алмаза, которыми разбавляем исходную смесь никель–алюминий. Однако следует иметь в виду, что при добавлении порошка детонационного алмаза в смесь порошков никеля и алюминия, приготовленную для синтеза интерметаллидов  $\text{Ni}_3\text{Al}$  или  $\text{NiAl}$ , наночастицы алмаза играют роль инертной компоненты. Инертная компонента не дает вклад в экзотермическую реакцию, но поглощает часть выделяющегося тепла, а также уменьшает зону реакции между реагирующими компонентами  $\text{Ni}$  и  $\text{Al}$ . Эти факторы влияют на полноту протекания реакции, могут привести к появлению остаточных непрореагировавших фаз  $\text{Ni}$  и  $\text{Al}$ .

В настоящей работе проведено исследование процессов роста нанокристаллов детонационного алмаза в ходе синтеза интерметаллических соединений системы никель–алюминий методами рентгеноструктурного анализа. Исследовалась структура исходного детонационного наноалмаза, наноалмаза, подвергнутого высокотемпературному отжигу и отжигу совместно с порошковыми никель–алюминиевыми смесями.

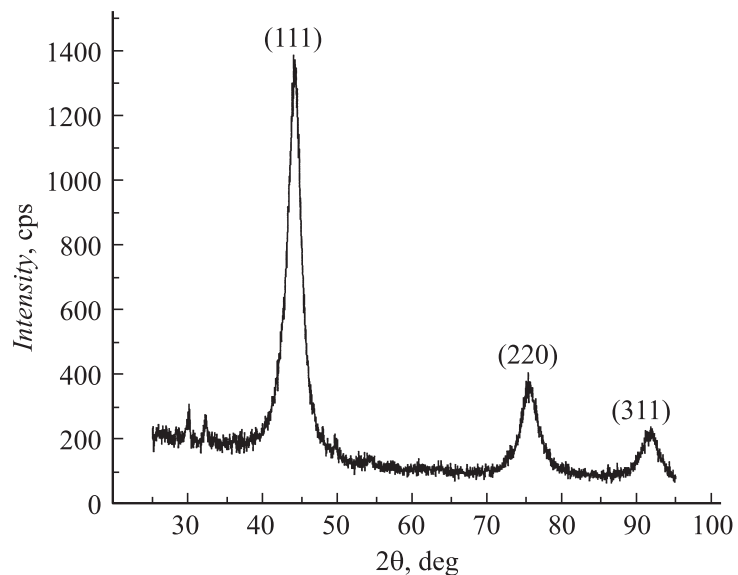
Были подготовлены два варианта порошковых смесей никеля с алюминием и детонационным наноалмазом. В первом варианте соотношение никеля и алюминия соответствовало стехиометрии  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , во втором варианте — стехиометрии  $\text{NiAl}$ . В качестве порошковых компонентов использовали порошковый никель ПНК-ОТ1, порошковый алюминий ПАП-1 и детонационный наноалмаз производства ФНПЦ „Алтай“ (алмаз синтетический ультрадисперсный взрывной ТУ84-112-87).

В табл. 1 приведены составы металлоалмазных смесей никель–алюминий–детонационный алмаз, из которых прессовали цилиндриче-

**Таблица 1.** Состав исходных порошковых металлоалмазных смесей

Металлоалмазная смесь	Содержание детонационного алмаза в металлоалмазной смеси, wt.%				
	50	60	70	80	90
C–3Ni–1Al	50	60	70	80	90
C–Ni–Al	50	60	–	80	90

Примечание. В металлоалмазной смеси соотношение компонентов 3Ni–1Al соответствует стехиометрии  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , а соотношение Ni–Al соответствует стехиометрии  $\text{NiAl}$ .

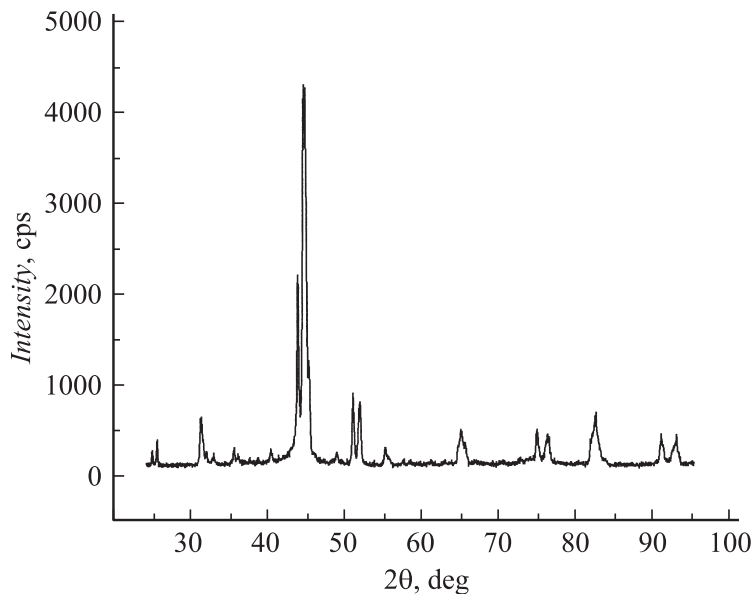


**Рис. 1.** Рентгенограмма детонационного наноалмаза.

ские образцы диаметром 10 mm и высотой 3–5 mm, подвергаемые в дальнейшем отжигу для осуществления синтеза интерметаллических соединений. Для компенсации тепловых потерь на нагрев инертной компоненты в случае добавления в порошковую смесь детонационного наноалмаза отжиг проводили при температурах 900–950° C в течение примерно 20–30 min в вакууме при остаточном давлении  $10^{-3}$  Torr. Отжиг образцов в таких условиях способствовал протеканию реакции даже в сильно разбавленных детонационным наноалмазом смесях.

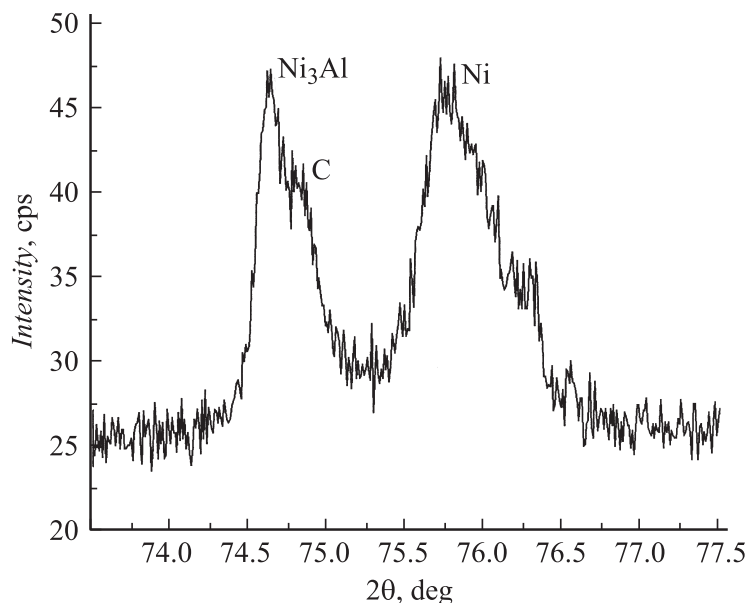
Рассмотрим рентгенограммы исходного детонационного наноалмаза (рис. 1) и металлоалмазного композита (рис. 2 и 3) после высокотемпературного отжига.

Как следует из приведенных данных, рефлексы исходного детонационного наноалмаза сильно искажены, уширение рефлексов аномально большое. Рефлексы металлоалмазного композита усложнены рефлексами интерметаллических соединений и других фаз. Так, для образцов, приготовленных из металлоалмазной смеси C — 50 wt.%



**Рис. 2.** Рентгенограмма металлоалмазного композита после высокотемпературного отжига.

(3Ni–1Al), анализ рентгенограммы позволил идентифицировать фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд) — 4.32 wt.%, Ni и NiAl в совокупности — 31.85 wt.%,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  — 17.9 wt.%, C (детонационный наноалмаз) — 45.94 wt.%. Следует иметь в виду, что яркость алмазных линий по сравнению с линиями интерметаллидов значительно ниже, кроме того, положения рефлексов (111) алмаза и интерметаллидов практически совпадают ( $2\theta$  линии (111) алмаза составляет 43.961 deg,  $2\theta$  линии (111)  $\text{Ni}_3\text{Al}$  составляет 43.868 deg), поэтому для анализа удобнее использовать рефлексы (рис. 3) с большими индексами. В этой связи (как следует из данных рис. 3) при анализе алмазных рефлексов их необходимо реконструировать. Реконструкция и анализ рентгенограмм осуществляли с помощью программных средств рентгеновского дифрактометра фирмы Shimadzu „XRD 6000“. В табл. 2 представлены результаты проведенного анализа рефлексов исходного наноалмаза и рефлексов наноалмаза металлоалмазного композита.



**Рис. 3.** Фрагмент рентгенограммы металлоалмазного композита C–Ni<sub>3</sub>Al в интервале углов рефлекса (220).

Анализ данных табл. 2 свидетельствует, что уширение основных рефлексов детонационного алмаза в металлоалмазном композите после проведения синтеза интерметаллических соединений снизилось примерно на порядок по сравнению с уширением рефлексов исходного порошка. Данные по уширению и положению рефлексов позволяют вычислить размер областей когерентного рассеяния для исходного детонационного алмаза и для наноалмаза в металлоалмазном композите. Результаты расчетов приведены в табл. 3. Следует заметить, что положение рефлексов наноалмаза в металлоалмазном композите несколько отличается от приведенных в табл. 2 значений положения основных рефлексов, свидетельствуя тем самым об изменении межплоскостных расстояний. Поэтому при расчете размеров ОКР (областей когерентного рассеяния) использовались не усредненные, а индивидуальные данные как по уширению, так и по положению рефлексов.

**Таблица 2.** Значения физического уширения и положение основных рефлексов детонационного наноалмаза

Индексы основных рефлексов	Положение рефлексов, deg	Физическое уширение $\beta$ , deg	
		Исходный наноалмаз	Наноалмаз в металлоалмазном композите
111	43.961	2.25	0.120–0.270
220	75.473	2.27	0.308–0.350
311	91.427	2.48	0.260–0.450

Примечание. Разброс данных по уширению рефлексов наноалмаза в металлоалмазном композите является следствием проявления индивидуального характера процесса синтеза в металлоалмазной смеси.

**Таблица 3.** Размеры нанокристаллов детонационного алмаза

Размер исходных кристаллов детонационного наноалмаза, nm	Размер кристаллов наноалмаза после отжига, nm	Размер кристаллов наноалмаза в металлоалмазном композите, nm
4.5	4.3	36–85

В табл. 3 размер кристаллов наноалмаза в металлоалмазном композите интервал 36–85 nm является минимальным и максимальным размером ОКР, полученным из анализа рентгеновских рефлексов образцов. Разумеется, расчеты размеров ОКР для образцов табл. 1 дали и другие результаты, лежащие в этом интервале. Как следует из приведенных в табл. 3 данных, отжиг при 950°С спрессованных образцов из „чистого“ детонационного наноалмаза не приводит к их росту, размер нанокристаллов составил примерно 4.3 nm. В то же время синтез интерметаллического соединения Ni<sub>3</sub>Al и NiAl в присутствии нанокристаллов детонационного алмаза приводит к существенному увеличению размеров кристаллов примерно на порядок. Структурное состояние нанокристаллов детонационного алмаза позволяет считать, что размер зон когерентного рассеяния совпадает с размером алмазных монокристаллов.

Рост размеров наночастиц алмаза возможен, если учесть, что наночастицы детонационного алмаза в исходном состоянии склонны

к агрегации и образованию цепочечных структур, первичных, более прочных размером  $1-5\ \mu\text{m}$  и вторичных, менее прочных размером до  $200\ \mu\text{m}$  [2]. Оценка показала, что для роста частиц до размеров, указанных в табл. 3, необходимо объединение в зависимости от формы кристаллов от 1000 до 2000 нанокристаллов исходного размера в  $4.5\ \text{nm}$ . То есть обнаруженный рост нанокристаллов алмаза в ходе синтеза интерметаллидов  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{NiAl}$  связан с ростом областей совершенной кристаллической структуры за счет объединения исходных наноалмазных частиц. Заметим, что рост областей когерентного рассеяния не исключает образования поликристаллических сростков, состоящих из нескольких монокристаллов.

Высокая адсорбционная способность исходных нанокристаллов приводит к высокой концентрации примесных атомов на поверхности наночастиц. В среднем детонационный наноалмаз на  $80-88\%$  состоит из углерода, находящегося в алмазной фазе, остальное — кислород, азот, водород, заключенные в молекулы  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , и оксидов, карбидов, солей таких элементов как  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Si}$  и т.д. [2]. Химическая очистка детонационного наноалмаза не приводит к желаемому результату, а представляет всего лишь процесс замещения одних веществ на другие.

Проведенные исследования свидетельствуют, что в ходе синтеза интерметаллических соединений одновременно создаются условия как для очистки наночастиц (хотя бы частичной) от адсорбированных веществ, так и для консолидации наночастиц за счет ковалентных связей. Можно предположить, что основная роль в этом процессе принадлежит алюминию исходной смеси, который интенсивно взаимодействует с примесными атомами, приводя к очистке поверхности наночастиц. О протекании такого процесса свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа (рис. 2), согласно которым в металлоалмазном композите всегда присутствует смесь фаз  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ , в ряде случаев и  $\text{Ni}$ , а также оксида алюминия независимо от стехиометрии исходной металлоалмазной смеси. Перекристаллизация наночастиц и превращение их в монокристалл происходят по поверхностям соприкосновения частиц после их очистки от примесных атомов. Повидимому, такой процесс активизируется благодаря каталитическим свойствам интерметаллических соединений системы  $\text{Ni}-\text{Al}$ . Особенно активно процесс роста нанокристаллов алмаза протекает в ходе синтеза и формирования кристаллической решетки интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .



## Список литературы

- [1] *Верещагин А.Л.* Детонационные наноалмазы. Барнаул: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2001. 177 с.
- [2] *Кулаков И.И.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 4. С. 621–628.
- [3] *Сенють В.Т., Мосунов Е.И.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 4. С. 746–748.
- [4] *Витязь П.А., Сенють В.Т.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 4. С. 743–745.
- [5] *Никольская И.В., Пуятин А.А., Калашиников Я.А.* // Алмазы и сверхтвердые материалы. 1983. № 10. С. 2–4.
- [6] *Козлов Э.В., Дементьев В.М., Кормин Н.М., Штерн Д.М.* Структуры и стабильность упорядоченных фаз. Томск: Изд-во ТГУ, 1994. 247 с.